Über
Cumyl- und Cymylchlorphosphin
und
einige Derivate derselben.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der hohen

philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Oswald Meyer

aus Glindenberg.

Rostock.

Universitäts-Buchdruckerei von Adler's Erben.

1893.

Referent: Professor Dr. **Michaelis.**

Seinem lieben Vater

in Dankbarkeit gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553619_0121

Einleitung.

Schon in früher Zeit waren organische Phosphor-Verbindungen bekannt; so hatte Thenard[1]) im Jahre 1846 bereits Trimethylphosphin $P(CH_3)_3$ und den methylirten Zweifach-Phosphorwasserstoff $(CH_3)_2P = P(CH_3)_2$ entdeckt. Später erhielt A. W. Hofmann[2]) Phosphorverbindungen mit aromatischen Resten, so z. B. das Benzylphosphin nach folgender Methode:

$$2\,C_6H_5CH_2Cl + 2\,PH_4J + ZnO =$$
$$2\,P(CH_2 - C_6H_5)H_2 \cdot HJ + ZnCl_2 + H_2O.$$

Allein die wissenschaftliche Forschung hatte damals noch nicht den Weg betreten, welcher ihr erst später vorgezeichnet wurde. Man hatte sich bisher damit begnügt, interessante Körper zu entdecken, die aber noch keine allgemeinere wissenschaftliche Bedeutung hatten. Erst nachdem die hierher gehörigen chemische Reaktionen auf homologe Reihen angewandt wurden, konnten die erhaltenen Körper unter einander verglichen und Gesetzmässigkeiten erkannt werden. Das Verdienst diesen Weg für die organischen Phosphorverbindungen vorgezeichnet und zum Teil bereits ausgeführt zu haben,

[1]) Jahresber. 1847. 645.
[2]) Ann. 104. 1.

gebührt A. Michaelis[1]), welcher im Jahre 1873 das Phosphenylchlorid darstellte.

Es folgten darauf eine Reihe von Untersuchungen, welche die Darstellung der homologen aromatischen Chlorphosphine zum Gegenstand hatten. Dadurch wurden die organischen Phosphorverbindungen ein besonderer Abschnitt in der Chemie, der um so interessanter war als die hierher gehörigen Verbindungen, eine Brücke zwischen den anorganischen und den organischen Körpern darstellen.

Es sei im Auszug der bereits erhaltenen aromatischen Phosphorverdindungen gedacht:

A. Michaelis fand drei Methoden, um das anorganische Radikal PCl_2 mit organischen Radikalen zu verketten oder besser gesagt, um in Atomkomplexe das anorganische Chlorphosphin zu substituieren. Er leitete zunächst Dämpfe von PCl_3 und Benzol durch glühende Röhren, wobei sich Phosphenylchlorid $C_6H_5PCl_2$ bildete:

$$PCl_3 + C_6H_6 = C_6H_5PCl_2 + HCl.$$

Ferner liess er Quecksilberdiphenyl auf Phosphorchlorür einwirken; es entstand derselbe Körper nach der Gleichung:

$$PCl_3 + Hg(C_6H_5)_2 = C_6H_5PCl_2 + HgCl \cdot C_6H_5.$$

In beiden Fällen waren höhere Temperaturen zur chemischen Reaktion notwendig. Ein ganz besonders glücklicher Griff war es nun, das Aluminiumchlorid als Vermittler der Reaktion zu wählen, denn nun konnte dieselbe vermittelst leichter und bequemer Manipulationen beliebig angewandt werden.

Die erhaltenen Verbindungen tragen einen Doppelcharakter in sich; sie geben sowohl anorganische als organische Derivate; zu den ersteren gehören folgende Verbindungen:

[1]) Ann. 181. 265.

$C_6H_5PCl_2$ $C_6H_5PCl_4$
$C_6H_5POCl_2$
$C_6H_5PHO(OH)$
$C_6H_5PO(OH)_2$
$C_6H_5PO_2$.

Als organische Derivate sind die Chlor-, Jod-, Brom-, Nitro- und Amido-Substitutionsprodukte anzusehen.

Aus dem Phosphenylchlorid[1]) liess sich durch direktes Zersetzen mit Wasser die phosphenylige Säure C_6H_5PHOOH erhalten, sie stellt uns das Analogon der phosphorigen Säure dar:

$$C_6H_5PCl_2 + 2\,H_2O = C_6H_5PHOOH + 2\,HCl.$$

Durch Addition von Chlor entstand Phosphenyltetrachlorid[2]) $C_6H_5PCl_4$, ein substituiertes Phosphorpentachlorid; daraus konnte durch Einleiten von schwefliger Säure ein Oxychlorid[2]) erhalten werden:

$$C_6H_5PCl_4 + SO_2 = C_6H_5POCl_2 + SOCl_2.$$

Das Oxychlorid sowohl als auch das Tetrachlorid gaben beim Versetzen mit Wasser Phenylphosphinsäure[2]);

$$C_6H_5POCl_2 + 2\,H_2O = C_6H_5PO_3H_2 + 2\,HCl$$
$$C_6H_5PCl_4 + 3\,H_2O = C_6H_5PO_3H_2 + 4\,HCl.$$

Das Anhydrid dieser Säure wurde von Michaelis und Landmann[3]) durch Einwirkung von Phenylphosphoroxychlorid auf Phenylphosphinsäure dargestellt:

$$C_6H_5POCl_2 + C_6H_5PO(OH)_2 = 2\,C_6H_5PO_2 + 2\,HCl.$$

Dieselbe Reaktion wurde von Michaelis und Rothe[4]) auf Toluol und Pseudocumol mit Erfolg angewandt.

---

[1]) Ann. 181. 303.
[2]) Ann. 181. 294. 321.
[3]) Landmann, Inaug.-Dissert.
[4]) Ber. 1892. 10.

Die trockne Destillation der phosphenyligen Säure ergab das Phenylphosphin[1])

$$3\,C_6H_5PO_2H_2 = 2\,C_6H_5PO(OH)_2 + C_6H_5PH_2,$$

ein höchst charakteristischer, die Eigenschaften des Phosphorwasserstoffs wiederspiegelnder Körper.

Auch tertiäre aromatische Phosphine wurden von Michaelis und Reese[2]) nach folgender Reaktion erhalten:

$$PCl_3 + 3\,C_6H_5Br + 6\,Na = P(C_6H_5)_3 + 3\,NaCl + 3\,NaBr,$$

während gemischte aromatische Phosphine durch Einwirkung von Zinkalkyl auf Phosphenylchlorid[3]) entstanden:

$$C_6H_5PCl_2 + Zn(C_2H_5)_2 = C_6H_5P(C_2H_5)_2 + ZnCl_2.$$

Die letzteren Verbindungen sind starke Basen, sie addieren Platinchlorid und Jodalkyl; im übrigen sind sie penetrant riechende Flüssigkeiten.

Ausser den primären Chloriden ist auch bereits ein sekundäres Chlorid, Diphenylphosphorchlorür, bekannt, welches von Michaelis und Graef dargestellt und von Link[4]) und später von Dörken näher untersucht wurde; man erhitzt am einfachsten Phosphenylchlorid im Einschmelzrohr auf 280°, wobei folgende Umsetzung stattfindet:

$$2\,C_6H_5PCl_2 = (C_6H_5)_2PCl + PCl_3.$$

Solche sekundäre Verbindungen müssen auch nach den Untersuchungen von Rothe in den Nebenprodukten der Chloraluminiumsynthesen angenommen werden; da sich aus den Rückständen eine Dipseudocumylphosphinsäure isolieren liess. Die Entstehung

---

[1]) Ber. 10. 808.
[2]) Ber. 15. 802.
[3]) Ann. 181. 345.
[4]) Ann. 207. 208.

derselben lässt sich durch folgende Gleichungen veranschaulichen:

$$2\,(C_9H_{11})_2PCl + 2\,H_2O =$$
$$(C_9H_{11})POOH + (C_9H_{11})_2PH + 2\,HCl.$$

Es kann aber auch angenommen werden, dass durch den Sauerstoff der Luft zunächst $(C_9H_{11})_2PClO$ gebildet wird, welches sich nun mit Wasser zersetzt:

$$(C_9H_{11})_2PClO + H_2O = (C_9H_{11})_2POOH + HCl.$$

Im Laufe der Zeit sind von den Homologen des Phosphenylchlorids folgende erhalten worden:

$C_6H_4{}^{CH_3}_{PCl_2}$ o- und p-Tolylphosphorchlorür von Michaelis und Paneck[1],

$C_6H_3{}^{(CH_3)_2}_{PCl_2}$ 1, 3, 4 Xylylphosphorchlorür von Weller[2],

1, 4, 2 Xylylphosphorchlorür von demselben,

$C_6H_2{}^{(CH_3)_3}_{PCl_2}$ 1, 2, 3, 5 Pseudocumylphosphorchlorür von Rothe[3].

Da diese bisher bekannten Chlorphosphine nur Derivate von Methylhomologen des Benzols sind, so erschien es von Interesse entsprechende Verbindungen mit längeren Seitenketten kennen zu lernen. Ich habe darum auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. A. Michaelis die Darstellung des Cumyl- und Cymylphosphorchlorürs unternommen und werde von diesen Körpern wie von ihren Derivaten im Nachfolgenden eingehend berichten.

---

[1]) Ann. 212. 204.
[2]) Ber. 20. 1718. 21. 1491.
[3]) Inaug.-Dissert.

Experimenteller Teil.

Das zunächst notwendige Cumol[1]) wurde aus Benzol und Isopropylbromid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid nach der Reaction von Friedel und Crafts dargestellt und zwar in der Weise, dass das Aluminiumchlorid in sehr kleinen Portionen zu der Lösung des Isopropylbromids (100 gr) in überschüssigem Benzol (200 gr) gegeben wurde. Die Reaktion gab sich sofort durch eine mässige Entwicklung von Bromwasserstoff zu erkennen, so dass keine Kühlung notwendig war. In etwa 24 Stunden wurden zu der Lösung 5 gr Aluminiumchlorid hinzugesetzt; es konnte dann die Reaktionen als beendigt angesehen werden. Bei vorsichtigem Verfahren befanden sich auf dem Boden des Gefässes nur wenige Tropfen einer öligen Doppelverbindung, niemals aber bildeten sich grössere Harzmassen. Der Kolbeninhalt wurde mehrere Male mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und mit Hülfe des Le Bell-Henniger Dephlegmationaufsatzes destilliert. So wurden ca. 40—70 % der theoretischen Ausbeute an Cumol vom Siedepunkt 152° gewonnen; als Nebenprodukt erhielt ich etwa 10 % des bei 200 - 204° siedenden Gemisches von ortho- und meta-Diisopropylbenzol.

[1]) Ber. 11. 1251.

Cumylchlorphosphin.

$$C_6H_4\begin{matrix}C_3H_7\\PCl_2\end{matrix}.$$

Cumylchlorphosphin wurde nach der allgemeinen Darstellungsmethode der Chlorphosphine, wie sie von Michaelis und Paneck[1]) angegeben ist, gewonnen. 100 gr Cumol und 132 gr Phosphorchlorür wurden in einen mit Rückflusskühler und Chlorcalciumrohr versehenen Kolben gegeben und nun portionsweise 10 gr frisch dargestelltes Aluminiumchlorid in etwa 12 Stunden eingetragen. Es sei hierbei bemerkt, dass diese Menge nur die Hälfte der bei früheren Synthesen[1]) angewandten Quantität ausmacht. Die Reaktion begann bei 27°, die eintretende Salzsäureentwicklung war mässig und wurde beim stärkeren Erhitzen und jedesmaligen Zuschütten von Aluminiumchlorid stärker.

Nach etwa zwanzigstündigem Kochen fand keine merkliche Salzsäureentwicklung mehr statt und konnte daher der Versuch unterbrochen werden. Der Kolbeninhalt trennte sich dann in zwei Schichten, eine obere farblose und eine untere braunrot gefärbte, welche letzte im allgemeinen bei zu heftigem oder zu langem Kochen auf Kosten der anderen sich vermehrte. Eine Entwicklung von gasförmigen Kohlenwasserstoffen, die unter Einwirkung des Aluminiumchlorids hätte eintreten können[2]), war während der ganzen Reaktionszeit nicht zu bemerken, wovon ich mich durch Auffangen des entweichenden Gases und Untersuchung auf seine Brennbarkeit überzeugte.

---

[1]) Ann. 212. 203.

[2]) Heise und Töhl: Ann. d. Chem. 270. 159.

Der noch mässig warme Kolbeninhalt wurde mit trocknem Petroläther mehrere Male ausgeschüttelt und die Lösung des Chlorphosphins in Petroläther 12 Stunden sich selbst überlassen. Bei beschränktem Zutritt der Luftfeuchtigkeit schied sich an den Wandungen des Gefässes eine Doppelverbindung von Aluminiumchlorid und dem Chlorphosphin in Form einer zähen Masse ab. Nach Abgiessen der Lösung und Abdestillieren des überschüssigen Petroläthers im Wasserbad, wurde der übrige Teil im Kohlensäurestrom fraktioniert. Ich erhielt in günstigen Fällen aus 100 gr Cumol 40 gr eines bei 250—270° siedenden Chlorphosphins, während gleichzeitig 20—30 gr unveränderten Cumols zurückerhalten werden konnten. Aus dem Rohprodukt wurde dann durch oftmaliges Fraktionieren das reine Chlorphosphin gewonnen. Dasselbe stellt eine farblose, stark lichtbrechende, an der Luft rauchende Flüssigkeit dar, die bei 268—270° siedet und in einer Kältemischung von Kochsalz und Schnee nicht erstarrt. Das spezifisches Gewicht ist = 1,19 bei 12°; bezogen auf Wasser von derselben Temperatur. Die Verbindung addiert Chlor, Brom Jod, unter Erwärmung und zersetzt sich mit Wasser zu cumylphosphiniger Säure.

0,3073 gr Substanz gaben 0,3957 gr AgCl.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_9H_{11}PCl_2$	
31,99 % Cl	31,84 % Cl.

Cumyltetrachlorphosphin.

$$C_6H_4{}^{C_3H_7}_{PCl_4}.$$

Beim Einleiten von trocknem Chlor in Cumylphosphorchlorür findet Absorption des Chlors unter

beträchtlicher Wärmeentwicklung statt und es bildet sich das Tetrachlorid.

Zur Darstellung desselben wurden zu 10 gr Cumylphosphorchlorür, das sich in einem durch Chlorcalciumröhren abgeschlossenen und gekühlten Kölbchen befand, ein Strom absolut trocknen Chlorgases hinzugeleitet, worauf nach wenigen Minuten die Masse unter Bildung des Tetrachlorids zu erstarren begann. Da die krystallinische Masse leicht unverändertes Chlorür einschliesst, so thut man gut, das Einleiten unter Umrühren noch $^1/_2$ Stunde fortzusetzen. Ein quantitativ ausgeführter Versuch ergab folgendes Resultat:

5.5985 gr $C_9H_{11}PCl_2$ erfuhren eine Gewichtszunahme von . . . . 1,6205 gr,

während die Theorie verlangt 1,8041 gr.

Die Verbindung zieht energisch Feuchtigkeit an, zersetzt sich mit wenig Wasser zu Cumyloxychlorphosphin, welches bei weiterem Zusatz von Wasser in Cumylphosphinsäure übergeht. Diese Reaktionen werden durch folgende Gleichungen veranschaulicht:

$$C_9H_{11}PCl_4 + H_2O = C_9H_{11}POCl_2 + 2\,HCl$$
$$C_9H_{11}POCl_2 + 2\,H_2O = C_9H_{11}PO_3H_2 + 2\,HCl.$$

Der Schmelzpunkt des vollkommen weissen krystallinischen Tetrachlorids liegt bei 53—55°.

Cumyloxychlorphosphin.

$C_9H_{11}POCl_2$.

Die leicht beweglichen Chloratome des Cumyltetrachlorids werden schon durch schweflige Säure herausgenommen, indem Thionylchlorid und Cumylphosphoroxychlorid entsteht, entsprechend folgender Gleichung:

$$C_9H_{11}PCl_4 + SO_2 = C_9H_{11}POCl_2 + SOCl_2.$$

Das erhaltene Cumyltetrachlorid wurde in demselben Kölbchen der Einwirkung trockner schwefliger Säure ausgesetzt. Da auch hierbei Erwärmung stattfindet, so ist ebenfalls Kühlung notwendig. Die Masse zerfliesst zunächst und bildet beim fortgesetzten Einleiten eine schwach gelbe leicht bewegliche Flüssigkeit, die in Eiswasser erstarrt. Das Oxychlorid lässt sich destillieren und siedet unter schwacher Zersetzung bei 295—300 °, vollkommen unzersetzt im luftverdünnten Raum. Unter einem Druck von 35 mm siedet es bei 180—186 °. Beim Abkühlen erstarrt die Verbindung zu einer weissen Krystallmasse, die bei etwa 35 ° schmilzt. Mit Wasser in Berührung gebracht zersetzt sich das Cumyloxychlorphosphin zu Cumylphosphinsäure.

0,3319 gr Substanz gaben 0,3988 gr AgCl.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_9H_{11}POCl_2$	
29,88 %	29,89 % Cl.

Cumylphosphinige Säure.

$C_9H_{11}PO_2H_2$.

Cumylphosphorchlorür zersetzt sich mit Wasser unter Bildung der Cumylphosphinigen Säure, entsprechend der Gleichung:

$$C_9H_{11}PCl_2 + 2\,H_2O = C_9H_{11}PO_2H_2 + 2\,HCl.$$

Die Reaktion geht beim Zugiessen von warmem Wasser unter plötzlichem Aufkochen vor sich, zur vollständigen Beendigung der Reaktion muss indessen mit viel Wasser am Rückflusskühler ca. 1 Stunde erhitzt werden. Die durch Abdampfen des Wassers erhaltene Säure stellt ein helles zähflüssiges

Öl dar, das allen Versuchen es zum Erstarren zu bringen, trotzte. Die Säure löst sich schwer in Wasser, in Alkohol und Äther hingegen sehr leicht und scheidet sich beim Verdunsten des Lösungsmittels wieder als Öl aus; vollkommen unlöslich ist sie in salzsäurehaltigem Wasser und zeigte in ihrem ganzen Verhalten eine Ähnlichkeit mit der o-tolylphosphinigen Säure, welche von Michaelis und Paneck[1]) beschrieben wurde.

Krystallisierte Alkalisalze waren nicht zu erhalten.

Die mit Ammoniak neutralisierte Lösung der Säure giebt mit Lösungen der alkalischen Erden in der Kälte keine Niederschläge, wohl aber in der Siedhitze. Ein auf diese Weise dargestelltes Bariumsalz stellte sich bei der Analyse als wasserfrei heraus; enthielt aber ein Plus von 2 % Barium; es ist löslich in kaltem, unlöslich in heissem Wasser.

Cumylphosphinigsaures Barium.

$(C_9H_{11}PO_2H)_2Ba + 1$ aq.

Das wasserhaltige Salz wurde erhalten durch anhaltendes Kochen der freien Säure mit Bariumkarbonat. Nach dem Filtrieren vom überschüssigem Bariumkarbonat im kochend heissen Zustande und vollständigen Abdampfen des Filtrats blieb ein weisses pulvriges Salz zurück, das sich in Wasser sehr leicht löste, jedoch nach dem Trocknen schwer löslich wurde. Es zeigte folgende Zusammensetzung:

---

[1]) Ann. 212. S. 223.

Krystallwasserbestimmung:

0,4006 gr Substanz gaben bei 115° getrocknet einen Gewichtsverlust von 0,0118 gr.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_9H_{11}PO_2H)_2Ba + 1\,aq$	
3,41 % H_2O	3,11 % H_2O.

0,5413 gr der getrockneten Substanz gaben 0,2477 gr $BaSO_4$.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_9H_{11}PO_2H)_2Ba$	
27,23 % Ba	26,90 % Ba.

Ein auf dieselbe Weise dargestelltes Strontiumsalz zeigte ein makrokrystallinisches Aussehen, ergab aber einen zu hohen Strontiumgehalt.

Das durch doppelte Umsetzung erhaltene Kupfersalz ist ein hellblauer Niederschlag, der beim Auswaschen fast farblos wird. Seine Analyse ergab indess einen zu hohen Kupfergehalt, so dass auch hier etwas eines basischen Salzes entstehen muss.

Cumylphosphinigsaures Phenylhydrazin.

$$C_9H_{11}PO_2H_2 \cdot H_2N - NH \cdot C_6H_5.$$

Nach den Beobachtungen von Michaelis und Oster[1]) giebt phosphenylige Säure mit Phenylhydrazin gut krystallisierende, in kaltem Wasser schwer lösliche Salze; ich versuchte daher das entsprechende cumylphosphinigsaure Phenylhydrazin herzustellen.

Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung der Cumylphosphinigen Säure mit Phenylhydrazin fällt

[1]) Ann. 270. S. 133.

sofort oder bei grösserer Verdünnung erst nach einigem Stehen ein grauweisser krystallinischer Niederschlag aus. Derselbe wurde filtriert, mit Alkohol gewaschen und umkrystallisiert. Das so erhaltene Salz stellte grauweisse Krystallblättchen dar, deren Schmelzpunkt bei 161 ° liegt.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

0,2249 gr Substanz gaben 0,02149 gr N.

V = 18,5, b = 768, t = 19,0 °.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_9H_{11}PO_2H_2 \cdot H_2N - NHC_6H_5$	
9,58 % N	9,51 % N.

Das Salz ist ziemlich löslich in Alkohol, jedoch tritt schon nach 2 Stunden eine Zersetzung ein. Es löst sich schwerer in Wasser; durch heisses Wasser wird es verharzt.

Ein anderes Salz erhielt ich beim Versetzen einer Lösung von cumylphosphiniger Säure in Cumol mit wenig Phenylhydrazin: wahrscheinlich entsteht es immer, wenn cumylphosphinige Säure mit wenig Phenylhydrazin versetzt wird. Dieses Salz bildet im Gegensatz zu dem vorigen derbe weisse Nadeln von grosser Beständigkeit, die sich leicht in Alkohol, etwas schwerer dagegen in Wasser und ohne Zersetzung lösen. Der Schmelzpunkt liegt bei 135 °.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

0,2195 gr Substanz gaben 0,01332 gr N.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_9H_{11}PO_2H_2)_2H_2N - NHC_6H_5$	
5,90 % N	6,07 % N.

V = 11,5, b = 766, t = 19,0 °.

Cumylphosphinsäure.

$C_9H_{11}PO(OH)_2$.

Zur Darstellung der Cumylphosphinsäure wurde das Tetrachlorid benutzt. Versetzt man dasselbe vorsichtig mit Wasser, so entweichen unter starkem Zischen Salzsäuredämpfe und es bleibt Cumylphosphinsäure als öliges Produkt zurück. Die vollkommene Zersetzung zu Phosphinsäure geht jedoch erst beim Erwärmen auf dem Wasserbad unter plötzlichem Aufschäumen vor sich. Die entstandene Säure ist zuerst in dem salzsäurehaltigen Wasser unlöslich; nach etwa fünfmaligem Abdampfen mit Wasser ist sie salzsäurefrei und löst sich nun sehr leicht und klar in kaltem, wie in heissem Wasser auf, aus welchem sie bei Zusatz von Salzsäure wieder in Öltropfen ausfällt. Die salzsäurefreie ölige Säure erstarrt je nach der Reinheit des angewandten Chlorürs erst nach einigen Tagen oder schon auf dem Wasserbad zu einer strahlig krystallinischen Masse. Letztere löste sich merkwürdigerweise und zum Unterschied von allen bisher bekannten Phosphinsäuren in Schwefelkohlenstoff. Beim Erkalten der warm gesättigten und filtrierten Lösung schied sich die Säure in Form kleiner Nadeln ab, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren den Schmelpunkt 139° zeigten. Die so gereinigte Substanz ist ferner wenig löslich in Petroläther, löslich in Äthyläther und sehr

leicht löslich in Alkohol. Während sie sich in Benzol fast gar nicht löst, wird sie von Cymol beim Erwärmen in ziemlicher Menge gelöst und scheidet sich beim langen Stehen der Lösung in glänzenden Nadeln wieder aus. Letztere unterzog ich einer krystallographischen Untersuchung.

Unter dem Mikroskop waren deutliche Krystalle von Prismengestalt zu erkennen, die entweder aufgesetzte Domen oder Pyramiden zeigten. Die krystallographische Untersuchung, im polarisierten Licht ergab gerade Auslöschung nach zwei aufeinander senkrechten Richtungen, die dritte Richtung konnte nicht bestimmt werden, indess zeigten die Krystalle eine vollkommene Spaltbarkeit nach dieser Richtung, welche Thatsache für den rhombischen Habitus der Individuen sprechen würde.

Erhitzt man die Cumylphosphinsäure mit Brom und Wasser längere Zeit auf 180 °, so wird Phosphorsäure und ein hoch bromiertes Cumol gebildet. Die Zersetzung ist quantitativ und wurde daher zur Phosphorbestimmung benutzt:

I. 0,3335 gr Substanz gaben 0,1875 gr $Mg_2P_2O_7$.
II. 0,2472 gr Substanz gaben 0,4888 gr CO_2
0,1436 gr H_2O.

	Berechnet für: $C_9H_{11}PO_3H_2$	Gefunden:
P	15,50 %	15,43 %
C	54,03 %	53,92 %
H	6,51 %	6,79 %.

Salze.

Krystallinische Salze der Alkalimetalle waren nicht zu erhalten.

Eine mit Ammoniak neutralisierte Lösung der Cumylphosphinsäure giebt ebenso wie die cumyl-

phosphinige Säure Niederschläge mit Lösungen der alkalischen Erden nur in der Siedehitze, dieselben sind in kochendem Wasser schwer löslich. Da das so erhaltene neutrale Bariumsalz einen zu hohen Gehalt an Barium zeigte, wurde das saure Salz dargestellt.

Saures cumylphosphinsaures Barium.

$(C_9H_{11}PO_3H)_2Ba$.

Die Lösung der Cumylphosphinsäure in Wasser wurde mit aufgeschwemmtem Bariumkarbonat längere Zeit gekocht.

Nach dem Filtrieren der siedend heissen Lösung und Eindampfen des Filtrats auf dem Wasserbad schied sich ein weisses pulvriges Salz aus.

0,5837 gr Substanz gaben 0,3178 gr $BaSO_4$.

Berechnet für: $(C_9H_{11}PO_3H)_2Ba$	Gefunden:
31,69 % Ba	32,01 % Ba.

Cumylphosphinsaures Kupfer.

$C_9H_{11}PO_3Cu$.

Die mit Ammoniak neutralisierte Lösung der Säure giebt mit Kupfersulfat einen hellblauen Niederschlag eines Kupfersalzes. Das filtrierte, gewaschene und getrocknete Salz war fast weiss, war sehr wenig löslich in Alkohol und Wasser; es zeichnete sich durch eine sehr leichte Zersetzlichkeit in der Hitze aus und konnte daher eine Krystallwasserbestimmung nicht vorgenommen werden. Die Bestimmung des Kupfers als Kupferoxyd und Kupfersulfür ergab genau übereinstimmende Resultate.

0,4505 gr Substanz gaben 0,1317 gr CuO.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_9H_{11}PO_3Cu + {}^1/_2$ aq	
23,42 % Cu	23,81 % Cu.

Cumylphosphinsaures Silber.

$C_9H_{11}PO_3Ag_2$.

Die mit Ammoniak neutralisierte Lösung der Säure giebt mit Silbernitrat einen weissen käsigen Niederschlag, welcher sehr lichtempfindlich ist und deshalb im Dunkeln getrocknet werden muss. Das Salz löste sich klar in Salpetersäure. Wird es längere Zeit bei 110° getrocknet, so nimmt es an Gewicht zu, indem sich phosphorsaures Silber bildet und es löst sich dann bedeutend schwerer in Salpetersäure.

0,5344 gr Substanz gaben 0,3537 gr AgCl.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_9H_{11}PO_3Ag_2$	
52,17 % Ag	51,69 % Ag.

Cumylphosphinsaures Phenylhydrazin.

$C_9H_{11}PO_3H_2H_2N - NH \cdot C_6H_5$.

Löst man Cumylphosphinsäure in Alkohol und giebt vorsichtig Phenylhydrazin hinzu, so fällt aus konzentrierten Lösungen sogleich ein Niederschlag eines Phenylhydrazinsalzes. Dasselbe wurde mit Alkohol gewaschen und aus Alkohol umkrystsllisiert; es schied sich dann in zu Warzen vereinigten, schwach gelben Blättchen wieder aus. Das getrocknete Salz löst sich ebenfalls in Wasser und Äther. Der Schmelzpunkt liegt bei 172°.

0,1590 gr Substanz gaben 0,01445 gr Stickstoff.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_9H_{11}PO_3H_2H_2N - NHC_6H_5$	
9,06 % N	9,08 % N.

Cumylphosphinsaures Amidoazobenzol.

$$C_9H_{11}PO_3H_2H_2N - C_6H_4N = NC_6H_5.$$

Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung der Säure mit einer alkoholischen Lösung des Amidoazobenzols fällt sofort ein goldgelber Niederschlag aus, welcher mit Alkohol gewaschen und abermals umkrystallisiert wurde. Das Salz stellte beständige goldgelbe Blättchen dar, die bei 185° schmolzen. Dasselbe löst sich ferner ziemlich leicht in Wasser und Petroläther und scheidet sich beim längeren Stehen in langen gelben Nadeln wieder aus.

0,2888 gr Substanz gaben 0,02963 gr Stickstoff.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_9H_{11}PO_3H_2H_2NC_6H_4N = NC_6H_5$	
10,24 % N	10,31 % N.

Phosphinocumol.

$C_9H_{11}PO_2$.

Da die Einwirkung von Phosphenyloxychlorid auf Phospenylsäure ein Phosphenylsäureanhydrid ergeben hatte und da dieselbe Reaktion von Michaelis und Rothe mit Erfolg auf Toluol und Pseudocumol angewandt war, so versuchte ich hier das entsprechende Phosphinocumol darzustellen.

2 gr trockne Cumylphosphinsäure wurden mit der fünffachen Menge wasserfreien Benzols über-

gossen und dazu 3 gr (etwas mehr als der berechneten Menge) Cumylphosphinoxychlorid gegeben. Die Lösung wurde am Rückflusskühler 2 Stunden erhitzt; es entwich dabei Salzsäuregas, welches die eingetretene Reaktion anzeigte:

$$C_9H_{11}PO(OH)_2 + C_9H_{11}POCl_2 = 2\,C_9H_{11}PO_2 + 2\,HCl.$$

Ausserdem löste sich die Phosphinsäure auf. Nach beendeter Reaktion wurde das Benzol abdestilliert und Petroläther hinzugegeben; es schied sich dann sofort ein öliges Produkt aus, das weder bei langem Stehen in der Kältemischung, noch durch Reiben unter Petroläther fest erhalten werden konnte. Da der Körper analysenunfähig war, so wurde er mit Wasser versetzt, es resultierte dabei wieder Cumylphosphinsäure.

Cumylphosphinphenylhydrazon.

$$C_6H_5NH - NPC_9H_{11}.$$

Phenylhydrazin wirkt auf Cumylphosphorchlorür im geeigneten Lösungsmittel in der Weise ein, dass sich salzsaures Phenylhydrazin ausscheidet, während das Hydrazon in Lösung geht:

$$C_9H_{11}PCl_2 + 3\,C_6H_5NH - NH_2 =$$
$$C_9H_{11}P = N - NH \cdot C_6H_5 + 2\,(C_6H_5N_2H_3HCl).$$

Zur Darstellung wurden 5 gr Cumylphosphorchlorür in der dreifachen Menge wasserfreien Äthers gelöst und dazu 7.8 gr ebenfalls in Äther gelöstes Phenylhydrazin gegeben. Es schied sich sofort salzsaures Phenylhydrazin in Form eines weissen Pulvers und unter Erwärmung aus. Nach einstündigem Stehen der Flüssigkeit wurde vom salzsauren Phenylhydrazin abfiltriert und mit Äther gewaschen. Das Filtrat schied beim Verdunsten des Äthers eine

syrupöse Substanz aus, welche aber durch Reiben unter Äther allmählich in ein weisses Pulver verwandelt wurde. Nach Abgiessen der gelb gefärbten Flüssigkeit kann das Produkt aus Essigäther umkrystallisiert werden. Die Analyse des getrockneten schneeweissen Pulvers ergab:

0,2237 gr Substanz gaben 0,02540 gr Stickstoff.

Berechnt für:	Gefunden:
$C_9H_{11}PN - NH \cdot C_6H_5$	
10,94 % N	11,31 % N.

Beim Auflösen des ausgefallenen Niederschlages von salzsaurem Phenylhydrazin blieb ein Öl zurück, das beim Erkalten und Reiben unter Äther ein weisses Pulver gab, das sich ebenfalls als Cumylphosphinphenylhydrazon herausstellte.

Das reine Cumylphosphinphenylhydrazon schmilzt bei 151° und ist sehr beständig. Es ist löslich in Essigäther, wenig löslich in Äther und unlöslich in Wasser. Beim anhaltenden Kochen mit Wasser geht die Verbindung in cumylphosphinigsaures Phenylhydrazin über, welchem durch seinen Schmelzpunkt 165° nachgewiesen werden konnte:

$$C_9H_{11}PN - NHC_6H_5 + 2\,H_2O = C_9H_{11}PO_2H_2 \cdot H_2N - NHC_6H_5.$$

Die essigätherische Lösung scheidet beim längeren Stehen an der Luft harzige braune Massen ab, weswegen es gerathen ist, das Abdunsten im Vakuum vorzunehmen.

Dicumylphosphinsäure.

$(C_9H_{11})_2POOH$.

Der bei der Synthese des Cumylphosphorchlorürs erhaltene in Petroläther unlösliche Rückstand stellte eine rotbraune harzige Masse dar, die beim Übergiessen mit Wasser unter heftiger Salzsäureentwicklung und Erwärmung eine konsistentere weisse Masse ergab. Da dieselbe nach analogen Untersuchungen von Rothe wahrscheinlich eine Dicumylphosphinsäure enthielt, so versuchte ich dieselbe zu isolieren und wandte dabei folgendes Verfahren an.

Den mit Wasser zersetzten Rückstand befreite man zunächst so gut als es gehen wollte von dem beigemengten Aluminiumchlorid durch häufiges Auskochen mit (salpetersäurehaltigem) Wasser und Abgiessen der Flüssigkeit. Sodann wurde der weisse Rückstand mit konzentriertem Ammoniakwasser längere Zeit im Wasserbad erwärmt und filtriert; es hinterblieb hierbei selbst bei wiederholter Behandlung mit Ammoniak der grössere Teil der Masse ungelöst. Das Filtrat ergab nach vollständigem Abdampfen einen farblosen Syrup eines Ammoniumsalzes. Beim Übergiessen mit Wasser löste sich derselbe nicht wieder vollständig auf, was einer Dissoziation des Ammoniaksalzes zuzuschreiben ist und man war daher genötigt abermals zu filtrieren.

Das Filtrat schied beim Versetzen mit Salzsäure einen weissen käsigen Niederschlag aus, der mit Wasser gewaschen und schliesslich getrocknet wurde. Beim Erhitzen im Schmelzröhrchen bräunt sich die Substanz ohne zu schmelzen. Mit Brom und Wasser auf 150° erhitzt spaltet sich sämtlicher Phosphor als Phosphorsäure ab.

0,3151 gr Substanz gaben 0,1148 gr $Mg_2P_2O_7$.
0,2605 gr Substanz gaben 0,6905 gr CO_2
0,1435 gr H_2O.

Berechnet für: $(C_9H_{11})_2POOH$		Gefunden:
P	10,26 %	10,17 % P
C	71,52 %	70,03 %
H	7,62 %	7,42 %.

Die Säure stellt ein weisses Pulver dar, das in Wasser unlöslich, in Alkohol und Äther aber leicht löslich ist.

Dicumylphosphinsaures Kupfer.

$[(C_9H_{11})_2POO]_2Cu$.

Die klare Lösung des Ammoniumsalzes giebt mit Kupfersulfat einen hellblauen Niederschlag, der gewaschen und getrocknet ein fast weisses Pulver darstellte.

0,4110 gr Substanz gaben 0,0530 gr CuO.

Berechnet für: $[(C_9H_{11})_2POO]_2Cu$	Gefunden:
9,47 % Cu	9,52 % Cu.

Das weisse Kupfersalz löst sich etwas in Äther, beim Erhitzen auf 100° zerfällt es zu einer schwarzen Masse.

Der übrige in Ammoniak unlösliche Rückstand wurde mit Alkohol in der Wärme behandelt. Hierin löste sich noch ein beträchtlicher Teil auf; beim Abdampfen des Filtrats blieb eine ölige Masse zurück, die nicht erstarrte.

Man konnte indess zu einem festen Produkt kommen, wenn die alkoholische Lösung mit Wasser versetzt wurde. Es fiel dann ein weisser flockiger Niederschlag aus, der filtriert, gewaschen und getrocknet wurde. Eine Probe davon wurde im Platintiegel unter Zusetzen von Ammoniumnitrat geglüht, es verblieb ein weisser Rückstand, in welchem leicht Thonerde nachgewiesen werden konnte; ich vermutete darum in der weissen Substanz ein Thonerdesalz.

Eine Verbrennung lieferte folgende Zahlen:

0,3399 gr Substanz gaben 0,7691 gr CO_2
0,2098 gr H_2O.

Berechnet für: $(C_9H_{11})_2POAl(OH)_2$		Gefunden;
C	62,42 %	61,72 %
H	6,88 %	6,51 %.

Der genannte Körper löste sich zwar in ammoniakhaltigem Wasser etwas auf, gab aber mit Metallsalzlösungen keine Niederschläge. Die Verbindung wäre demnach aus der ursprünglichen Doppelverbindung des Dicumylchlorphosphins mit Aluminiumchlorid durch Wasser entstanden:

$$(C_9H_{11})_2PClAlCl_3 + 3\,H_2O = (C_9H_{11})_2PO \cdot Al(OH)_2 + 4\,HCl.$$

Der übrige Rest des Rückstandes zeigte ähnliche Eigenschaften, war aber in Alkohol schwerer löslich und wird vermutlich eine andere Thonerdeverbindung gewesen sein.

Oxydationsprodukte.

Die Cumylphosphinsäure ist das unverkennbare Analogon der Cuminsäure und der Cumolsulfosäure:

$C_6H_4{}^{C_3H_7}_{PO_3H_2}$ $C_6H_4{}^{C_3H_7}_{SO_3H}$ $C_6H_4{}^{C_3H_7}_{CO_2H}$

Das Verhalten der beiden letzteren bei der Oxydation ist der Gegenstand vieler Untersuchungen gewesen, welche sehr interessante und wichtige Resultate ergeben haben, die ich in kurzen Worten anführen will. R. Meyer[1]) hatte durch Oxydation der Cuminsäure mittelst Kaliumpermanganat eine Oxyisopropylbenzoesäure erhalten und damit zugleich einen Beleg für die direkte Oxydation der Wasserstoffatome in der tertiären Gruppe $\cdot CH$ zu Hydroxyl in Kohlenwasserstoffradikalen geliefert. Die erhaltene Säure schmolz bei 155—156°, erstarrte beim Erkalten krystallinisch und war in kaltem Wasser schwer, in Äther sehr leicht löslich. Durch Erhitzen mit Salzsäure gewann er eine höher schmelzende Säure, welche zu der ungesättigten Reihe gehörte und durch Wasserabspaltung aus der ersteren entstanden war. Er prüfte dann die Oxydierbarkeit der Cumolsulfosäure und erhielt einen analogen Körper, die Oxyisopropylbenzolsulfosäure, während Normalpropylbenzolsulfosäure kein entsprechendes Produkt lieferte.

[1]) Ann. 219, 260.

Dieses Verhalten konnte nur in der Konstitution der Normal- und Isopropylseitenkette begründet sein. Meyer stellte darum den Satz auf, dass nur tertiäre Kohlenstoffatome direkt hydroxylierbar seien, was auch durch eine Reihe anderer Versuche bestätigt wurde.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass die weitere Oxydation der Oxyisopropylbenzoesäure mittelst Kaliumbichromat und Schwefelsäure eine Ketonsäure ergab, die sich als Acetylbenzoesäure[1]) herausstellte.

Im Nachfolgenden wird nun gezeigt werden, inwieweit diese Untersuchungen mit den obenerwähnten im Einklang stehen.

Von den vielen Oxydationsversuchen will ich nur diejenigen berücksichtigen, welche charakteristische Resultate ergaben.

Oxyisopropylphenylphosphinsäure.

$$C_6H_4\begin{matrix}C_3H_6 \cdot OH \\ PO_3H_2.\end{matrix}$$

4 gr Cumylphosphinsäure wurden in Kalilauge gelöst, mit $^1/_2$ l Wasser verdünnt und dazu eine Lösung von 2 gr Kaliumpermanganat in Wasser hingefügt. Die angewandte Menge Permanganat beträgt wenig mehr als die berechnete. Schon bei gewöhnlicher Temperatur fand beim portionsweisen Zusetzen eine momentane Entfärbung statt, die aber proportional der zugesetzten Menge immer langsamer wurde. Zugleich schied sich ein dunkelbrauner Niederschlag von Braunstein ab. Nach 24 Stunden war sämtliches Permanganat entfärbt. Die Eigentümlichkeit des langsameren Entfärbens darf wohl kaum die Folge der grösseren Verdünnung sein, denn es ent-

[1]) Ann. 219. S. 262.

färben sich verdünnte Lösungen ebenso schnell als konzentrierte. Vielleicht ist die dabei entstehende Kalilauge und die dadurch bedingte grössere Alkalinität die Ursache jenes Verhaltens. Nach dem Filtrieren und Abdampfen des Filtrats erhielt ich einen farblosen Krystallbrei, der mit verdünnter Salzsäure versetzt eine ölige Säure ausschied. Die Flüssigkeit wurde abermals abgedampft und der weisse Rückstand mit Alkohol ausgezogen. Um jedoch die Säure vollkommen chlorfrei zu erhalten musste das Extrahieren häufig wiederholt werden. Die so erhaltene Säure stellte einen dickflüssigen, hellgelben Syrup dar, der nicht fest wurde. Durch letztere Eigenschaft, sowie durch die geringere Löslichkeit in Wasser unterscheidet sich diese Säure von der Cumylphosphinsäure. In salzsäurehaltigem Wasser ist sie unlöslich und bildet Öltropfen, in Alkohol nnd Äther löst sie sich leicht. Dampft man die alkoholische Lösung mit wenig Salzsäure auf dem Wasserbade ein, so entwickelt ein sich acetessigesterartiger Geruch.

Die Säure giebt dieselben Niederschläge von Metallsalzen wie die Cumylphosphinsäure, sogar die in der Hitze unlöslichen Bariumsalze. Am geeignetsten zur Analyse war das Silbersalz; welches durch Zusatz von Silbernitrat zu einer mit Ammoniak neutralisierten Lösung der Säure als dichter weisser käsiger Niederschlag ausfiel.

Die Silberbestimmung des trocknen Salzes ergab:

0,4690 gr Substanz gaben 0,3073 gr AgCl.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_9H_{11}OPO_3Ag_2$	
50,21 % Ag	50,25 % Ag.

Eine Elementaranalyse des Salzes ergab:

0,3282 gr Substanz gaben 0,3001 gr CO_2
0,0730 gr H_2O.

	Berechnet für: $C_9H_{11}OPO_3Ag_2$	Gefunden:
C	25,11 %	24,62 %
H	2,54 %	2,55 %.

Allylphosphenylsäure.

$$C_6H_4{}^{C_3H_5}_{PO_3H_2}.$$

Ob die Oxysäure durch Erhitzen mit Salzsäure in eine ungesättigte Säure übergeht, konnte hier wegen der Natur der Oxysäure nicht festgestellt werden. Indess findet die Wasserabspaltung unter dem Einfluss der Wärme statt und zwar bei 105 bis 120° vollständig. Unter Aufblähen und Schaumigwerden der Substanz entweicht Wasserdampf, welche Erscheinung nach einer Stunde bereits aufhört. Die entstandene bräunliche Masse kann zu einem Pulver zerrieben werden und ist sehr hygroskopisch, trotzdem löst sie sich in Wasser nur langsam. Die filtrierte Lösung wurde mit Ammoniak neutralisiert und mit Silbernitrat versetzt. Es fiel ein weisser Niederschlag eines Silbersalzes aus.

Eine Silberbestimmung des getrockneten Salzes ergab:

0,8332 gr Substanz gaben 0,5701 gr AgCl.

Berechnet für: $C_9H_9PO_3Ag_2$	Gefunden:
51,88 % Ag	51,53 % Ag.

Versuche zur Erhaltung der Benzophosphinsäure.

Da nach Versuchen von Michaelis und Paneck und von Weller[1]) Methylseitenketten in den Phosphinsäuren zu Carboxyl oxydiert werden konnten, so entstand hier die Frage: Wie verhält sich die Isopropylgruppe? Ich folgte bei meinen Versuchen den in den citierten Abhandlungen gegebenen Vorschriften.

6 gr Cumylphosphinsäure wurden mit Kalilauge neutralisiert, mit Wasser zu 1 l verdünnt und dazu allmählich eine Lösung von 26,6 gr Permanganat gegeben. Das Ganze wurde im Wasserbad 3 Wochen auf 60—70° erhalten. Die Entfärbung war nach Zusatz von 12 gr Permanganat schon sehr träge und hörte schliesslich bei weiterem Zusatz fast ganz auf, und es wurde daher der Oxydationsversuch abgebrochen.

Nach dem Entfärben des überschüssigen Permanganats durch Alkohol konnte vom Braunstein abfiltriert und das Filtrat abgedampft werden. Die zurückgebliebene weisse Masse wurde mit Essigsäure angesäuert, abermals abgedampft und das essigsaure Kalium mit Alkohol ausgezogen. Der nun verbliebene Rückstand wurde mit konzentrierter Salzsäure in der Wärme behandelt. Die filtrierte klare Lösung gab beim Abdampfen einen anorganischen Rückstand, der nur Spuren einer organischen Substanz enthielt. In der alkoholischen Lösung konnte indess leicht die obige Oxysäure erkannt werden.

Da wiederholte Versuche dasselbe negative Resultat ergaben, wurde das angegebene Trennungs-

---

[1]) Ber. 1881. 1723.

verfahren abgeändert um eventuell andere Produkte zu isolieren.

Bei vorsichtigem Ansäuren des zur Trockne verdampften Rückstandes mit verdünnter Salzsäure schieden sich neben den Öltropfen der Oxysäure kleine Mengen eines weissen Niederschlages ab, ausserdem machte sich ein ausgesprochener Geruch nach Essigsäure bemerkbar. Der weisse Niederschlag wurde abfiltriert und mit Wasser häufig gewaschen. Im Filtrat erhielt ich durch Neutralisieren desselben und Versetzen mit Eisenchlorid beim Kochen den charakteristischen Niederschlag von basischem Eisenacetat.

Der obige Niederschlag stellt im trocknen Zustande ein weisses leichtes Pulver von sehr hohem Schmelzpunkt (über 250°) dar, das in Wasser und Alkohol fast unlöslich ist. In Ammoniak löste es sich klar auf und musste deshalb eine Säure sein. Am wahrscheinlichsten schien es, dass sich eine der oben angegebenen Ketonsäure aus Cuminsäure analoge Ketophosphinsäure $C_6H_4{}^{COCH_3}_{PO_3H_2}$ gebildet habe. Da aber alle Elementaranalysen ein minus von 1 % H zeigten, so bestätigte sich diese Annahme nicht. Die Resultate stimmten jedoch auf einen Ester der Benzophosphinsäure mit der Oxyisopropylphosphenylsäure, der also durch Zusammentritt von 1 Molekül Benzolphosphinsäure mit 2 Molekülen der Oxysäure unter Wasser austritt, entstanden war:

$$C_6H_4{}^{COOH}_{PO_3H_2} + 2\ C_9H_{10}(OH)PO_3H_2 =$$

$$C_6H_4{}^{COOH}_{PO_3(C_9H_{10}PO_3H_2)_2} + 2\ H_2O.$$

I. 0,1866 gr Substanz gaben 0,3415 gr CO_2
0,0852 gr H_2O.

II. 0,2686 gr Substanz gaben 0,4897 gr CO_2
0,1314 gr H_2O.

III. 0,3001 gr Substanz gaben 0,5557 gr CO_2
0,1403 gr H_2O.

Berechnet für: $C_6H_7\overset{COOH}{PO}(OC_9H_{11} \cdot PO_3H_2)_2$		Gefunden: I.	II.	III.
C	50,16 %	49,92 %	49,72 %	50,05 %
H	4,85 %	5,06 %	5,07 %	5,03 %

Ketonsäure verlangt: $C_6H_4\overset{COCH_3}{PO_3H_2}$		Oxysäure: $C_6H_4\overset{CH_3}{\underset{PO_3H_2}{COH\,CH_3}}$	
C	48,00 %	50,00 %	C
H	4,50 %	5,98 %	H.

Eine Phosphorbestimmung ergab:

0,3420 gr Substanz gaben 0,1585 gr $M_2P_2O_7$.

Berechnet für: $C_6H_7\overset{COOH}{PO}(OC_9H_{11} \cdot PO_3H_2)_2$	Gefunden:
15,59 % P	15,32 % P.

Als Ester musste sich die Substanz verseifen lassen. In der That konnte beim anhaltenden Kochen mit Salzsäure Oxysäure in Form von Öltropfen abgeschieden werden. Es ist daher auch erklärlich, dass beim Erhitzen des ursprünglichen weissen Rückstandes mit konzentrirter Salzsäure dieser Ester nicht beobachtet, sondern immer die

ölige Oxyisopropylphosphinsäure erhalten wurde. Ausserdem sei bemerkt, dass dieser Körper nur erhalten werden konnte, wenn die Oxydation bei Anwendung der entsprechenden Menge Permanganat lange fortgesetzt und im Wasserbad erhitzt wurde. Führt man die Oxydation mit weniger Permanganat und in der Kälte aus, so entsteht nur die ölige Säure.

In einigen Fällen beobachtete ich, dass sich im Filtrat von dem schwer löslichen Pulver ein flockiger weisser Niederschlag absetzte; derselbe war in Wasser leicht löslich und es schienen alle Versuche diesen Körper chlorfrei zu bekommen vergeblich zu sein; jedoch gelang es mir durch Auswaschen des gesammelten Niederschlages mit alkoholhaltigem Wasser ein vollständig chlorfreies Produkt zu erhalten. Dasselbe glich dann in allen seinen Eigenschaften, mit Ausnahme der Schwerlöslichkeit dem oben genannten Ester. Es liess sich somit ein diesem ähnlicher Körper als vorliegend vermuten, was die Analyse bestätigte, indem diese zu einem Tri-oxy-isopropylphosphenylsäure - Benzophosphinsäureester führte:

0,2152 gr Substanz gaben 0,4048 gr CO_2
0,1030 gr H_2O.

	Berechnet für: $C_6H_1\begin{matrix}COO \cdot C_9H_{11} \cdot PO_3H_2\\ PO_3(C_9H_{11}PO_3H_2)_2\end{matrix}$	Gefunden:
C	51,29 %	51,31 %
H	5,02 %	5,21 %.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass bei der Oxydation der Cumylphosphinsäure vermittelst Chromsäure keine Benzophosphinsäure erhalten werden konnte.

Cylmylchorphosphin.

$C_{10}H_{13}PCl_2$.

Die Darstellung des Cymylphosphorchlorürs wurde unter denselben Bedingungen, wie bei Cumylphosphorchlorür angegeben ist, ausgeführt.

Zu 15 Teilen Cymol und 20 Teilen Phosphortrichlorid wurden 3 Teile Aluminiumchlorid nach und nach hinzugegeben. Die Salzsäureentwicklung begann sogleich beim Anwärmen und war stets in den ersten Stunden am kräftigsten; nach etwa 20 Stunden wurde die Reaktion unterbrochen. Den noch handwarmen Kolbeninhalt schüttelte ich mit Petroläther mehrere Male aus und überliess die Lösung 24 Stunden bei beschränktem Luftzutritt sich selbst. Das Abdestillieren der vom abgeschiedenen Aluminiumchlorid getrennten Flüssigkeit geschah zuerst auf dem Wasserbad und schliesslich im Kohlensäurestrom. Die Ausbeute an Chlorphosphin war höchstens 12 gr, in den meisten Fällen 8—10 gr aus 100 gr Cymol; hatte indess das Kochen länger als 30 Stunden gedauert, so war fast gar keine Ausbeute zu verzeichnen. Nach mehrmaligem Destillieren, das nicht ohne Zersetzung stattfand, ergab sich der Siedepunkt zu 275—278 °. Leider aber zeigten die Analysen stets einen zu geringen Chlorgehalt, trotzdem das Destillieren im luftverdünntem Raum stattgefunden hatte.

0,4264 gr Substanz gaben 0,4976 gr AgCl.

Berechnet für: $C_{10}H_{13}PCl_2$	Gefunden:
30,01 % Cl	28,81 % Cl.

Im Übrigen zeigte aber die Flüssigkeit alle einem Chlorphosphin zukommende Eigenschaften. Es stellte eine stark lichtbrechende, wasserhelle Flüssigkeit dar, von charakteristischem Geruch; dieselbe addierte Chlor, Brom, Jod, rauchte an der Luft, zersetzte sich mit Wasser unter Erwärmung und wurde beim Abkühlen nicht fest.

Beim Einleiten von Chlor in Cymylchlorphosphin wurde Cymyltetrachlorphosphin erhalten. Es bildete eine bis zur Unbeweglichkeit zähe Masse, die jedoch nicht fest wurde und auf deren Oberfläche sich etwas einer anderen Flüssigkeit absonderte, die vielleicht aus gechlorten Kohlenwasserstoffen bestand.

Durch Einwirkung von trockner schwefliger Säure auf das Tetrachlorid entstand das Oxychlorphosphin. Dieses stellte eine leicht bewegliche Flüssigkeit dar, die nicht erstarrte. Da es durch Destillation nicht von den anhängenden Kohlenwasserstoffen zu befreien war, so musste von einer Analyse abgesehen werden. Mit Wasser übergossen, zersetzt es sich zu Cymylphosphinsäure.

Cymylphosphinige Säure.

$C_{10}H_{13}PO_2H_2$.

Diese Säure entsteht durch Zersetzen des Cymylphosphorchlorürs mit Wasser, die vollständige Zersetzung tritt jedoch erst bei längerem Kochen am Rückflusskühler ein. Nach dem Abgiessen des über-

schüssigen Wassers wurde die ölige Säure zur Entfernung der anhängenden Salzsäure mehrere Male auf dem Wasserbade abgedampft. Hierbei machte sich stets ein unangenehmer Geruch bemerkbar, wahrscheinlich herrührend von etwas gebildetem Cymylphosphin, das durch Erhitzen der cymylphosphinigen Säure entstehen kann. Beim Auflösen in Ammoniak blieben stets einige Öltropfen zurück; ein Zusatz von Salzsäure zu der ammoniakalischen Lösung bewirkte wieder eine Ausscheidung der Säure in Form von Öltropfen, die nicht fest wurden. Nur ausnahmsweise bemerkte ich in einer derartig gewonnenen kleinen Portion einen Anfang von Krystallisation; es zeigten sich einige glasartige, in Wasser schwer lösliche Krystalle, die indess in der anhängenden öligen Säure nur langsam grösser wurden. Die ölige Säure ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther.

Cymylphosphinigsaures Barium.

$(C_{10}H_{13}POH)_2Ba + 1$ aq.

Beim anhaltenden Kochen von cymylphosphiniger Säure mit aufgeschwemmtem Bariumkarbonat geht ein Bariumsalz in Lösung. Die heiss filtrierte Flüssigkeit giebt zur Trockne verdampft das Salz als weisses Pulver, welches, wenn einmal getrocknet, in Wasser schwer löslich ist.

Krystallwasserbestimmung.

0,4199 gr Substanz gaben 0,0151 gr Wasserverlust.
0,5613 gr getrocknete Substanz gaben 0,2666 gr $BaSO_4$.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{10}H_{13}PO_2H)_2Ba + 1$ aq	
H_2O 3,51 %	3,61 % H_2O
$(C_{10}H_{13}PO_2H)_2Ba$	
Ba 25,76 %	26,08 % Ba.

Durch Fällen einer kochenden Lösung von neutralisierter Säure mit Chlorbarium entsteht ein weisser Niederschlag eines Bariumsalzes, das indessen ca. 3 % Barium zu viel enthält; dasselbe ist wasserfrei.

Cymylphosphinsäure.

$C_{10}H_{13}PO_3H_2$.

Cymyltetrachlorid sowohl wie das Oxychlorid geben beim Zersetzen mit Wasser unter Erwärmung Cymylphosphinsäure. Die Zersetzung muss mit grosser Vorsicht geschehen, da sich sehr leicht übelriechende Nebenprodukte bilden, die sich beim Abdampfen besonders unliebsam bemerkbar machen. Letztere mögen auch die Ursache sein, dass die Säure unter keiner Bedingung fest zu erhalten war.

Die Säure stellt ein zähflüssiges, gewöhnlich braun gefärbtes Öl dar, das in reinem Wasser leicht löslich ist; auf Zusatz einer Mineralsäure scheidet sie sich wieder ölig aus. Sie ist wenig löslich in Schwefelkohlenstoff, sehr löslich in Alkohol und Äther.

Cymylphosphinsaures Ammonium.

Beim Abdampfen einer mit Ammoniak neutralisierten Lösung der Säure scheiden sich warzenförmige Krystallaggregate ab, welche an der Luft

getrocknet ein grauweisses Pulver darstellten. Dasselbe zeigte sich sehr empfindlich gegen Hitze, durch welche es schon bei 70° zersetzt wurde. Da eine Ammoniumbestimmung wegen der Beschaffenheit der Säure schlecht durchzuführen war, so löste ich das Salz in Wasser und versetzte die Lösung mit Silbernitrat, es fiel dann ein weisser dichter Niederschlag eines neutralen Silbersalzes aus.

Neutrales cymylphosphinsaures Silber.

$C_{10}H_{13}PO_3Ag_2$.

Der lichtempfindliche Niederschlag wurde filtriert und getrocknet. Beim längeren Liegen im Sonnenlicht nahm es eine rotbraune Färbung an. Im Übrige glich es allen anderen Silbersalzen.

0,1834 gr Substanz gaben 0,1204 gr AgCl.

Berechnet für: $C_{10}H_{13}PO_3Ag_2$	Gefunden:
Ag 50,04 %	49,51 %.

Saures cymylphosphinsaures Silber.

$C_{10}H_{13}PO_3HAg_2$.

Beim direkten Versetzen einer wässrigen Lösung oder einer nur wenig Ammoniak enthaltenden Lösung der Säure mit Silbernitrat entsteht ein weisser, voluminöser Niederschlag eines sauren Silbersalzes, das in trocknem wie in feuchtem Zustande sehr lichtempfindlich war.

0,5264 gr Substanz gaben 0,2320 gr AgCl.

Berechnet für: $C_{10}H_{13}PO_3HAg$		Gefunden:
Ag	33,64 %	33,15 %.

Cymylphosphinsaures Kupfer.

$C_{10}H_{13}PO_3Cu$.

Die Lösung des Ammoniumsalzes gab mit Kupfersulfat einen hellblauen Niederschlag, der beim Filtrieren und Auswaschen fast weiss wurde. Im getrockneten Zustande stellt derselbe ein bläulich weisses Pulver dar.

0,3702 gr der getrockneten Substanz gaben 0,1044 gr CuO.

Berechnet für: $C_{10}H_{13}PO_3Cu$		Gefunden:
Cu	22,41 %	22,48 %.

Cymylphosphinsaures Phenylhydrazin.

$C_{10}H_{13}PO_3H_2 \cdot H_2N \cdot NH \cdot C_6H_5$.

Eine konzentrierte alkoholische Lösung der Säure giebt mit Phenylhydrazin einen krystallinischen Niederschlag eines Phenylhydrazinsalzes. Dasselbe wurde schnell filtriert, mit Alkohol gewaschen und aus Alkohol unter Vermeidung zu grosser Wärme umkrystallisiert. Es stellt dann blättrige, warzenförmige Gebilde von weisser Farbe dar. Das getrocknete Salz schmilzt bei 156°, es ist löslich in Alkohol, wenig löslich in Wasser, worin es bei zu grosser Wärme leicht zersetzt wird.

I. 0,2417 gr Substanz gaben 0,02212 gr Stickstoff.
V = 18,8, t = 11° b = 750,5 mm.

II. 0,1776 gr Substanz gaben 0,3850 gr CO_2
0,1164 gr H_2O.

Berechnet für: $C_{10}H_{13}PO_3H_2H_2N\ NHC_6H_5$		Gefunden:
N	9,07 %	9,15 %
C	59,31 %	59,12 %
H	7,14 %	7,28 %.

Bariumsalze, welche durch Kochen der Säure mit aufgeschwemmtem Bariumkarbonat oder durch doppelte Umsetzung erhalten werden konnten, zeigten zu hohen Gehalt an Barium.

Diäthylcumylphosphin.

$$C_{10}H_{13}P(C_2H_5)_2.$$

Da tertiäre Phosphine ganz besonders charakteristische Körper in der Reihe der Phosphine sind, so wurde auch hier die Darstellung eines solchen unternommen.

Zinkäthyl wirkt auf Cymylphosphorchlorür in folgender Weise ein:

$$C_{10}H_{13}PCl_2 + Zn(C_2H_5)_2 = C_{10}H_{13}(C_2H_5)_2 + ZnCl_2.$$

Zur Ausführung wurden 10 gr Cymylphosphorchlorür in wasserfreiem Äther gelöst und dazu 10 gr Zinkäthyl allmählich hinzugegeben. Zur Abhaltung der Luft wurden alle Gefässe mit Kohlensäure gefüllt. Die Reaktion fand unter Wärmeentwicklung statt; nachdem man die Lösung einige Zeit sich selbst überlassen hatte, wurde der Äther auf dem Wasserbade abdestilliert und die nun zurück-

gebliebene ölige Doppelverbindung unter Einleiten von Wasserstoff und Abkühlung zunächst mit Wasser, dann mit Natronlauge zersetzt, es schied sich zuerst ein weisser Niederschlag aus, der aber in der überschüssigen Natronlauge durch Umrühren mit dem Glasstab allmählich wieder aufgelöst wurde. Nach einigem Stehen des sorgfältig verschlossenen Kolbens konnte das Ganze im Scheidetrichter mit Äther ausgeschüttelt werden. Die ätherische Lösung wurde über geschmolzenem Kaliumkarbonat getrocknet, der Äther abdestelliert und das Phosphin fraktioniert; es entstanden 3 Fraktionen:

200—250 °, 250—260 °, 260—270 °.

Die Analyse ergab, dass die letztere das reine Phosphin enthielt:

0,2458 gr Substanz gaben 0,6823 gr CO_2
0,2260 gr H_2O.

	Berechnet für: $C_{10}H_{15}P(C_2H_5)_2$	Gefunden:
C	75,63 %	75,66 %
H	10,03 %	10,26 %

Das Diäthyleumuyphosphin besitzt den charakteristischen Phosphingeruch, oxydiert sich an der Luft, sogar schon in den Gefässen, wenn sie häufig geöffnet werden. Als tertiäres Phosphin addiert dasselbe Jodmethyl und zwar unter Erwärmung; das entstehende Produkt ist indessen eine fadenziehende Masse, die nicht fest erhalten werden konnte.

Oxydationsprodukte.

Da die Konstitution des Cymols als Methylisopropylbenzol in neuester Zeit durch die Untersuchungen von Widmann[1]) festgestellt wurde, so war damit zugleich der Beweis für die Anwesenheit eines tertiären Kohlenstoffatomes erbracht. Aus diesem Grunde liess sich voraussehen, dass die Oxydation der Cymylphosphinsäure nach der Oxydationsregel von R. Meyer eine um 1 Sauerstoffatom reichere Säure liefern müsse, was im Folgenden bestätigt werden wird.

Die Oxydation wurde in ganz derselben Weise vorgenommen, wie bei der Cumylphosphinsäure angegeben ist, nur ging ich hier von der cymylphosphinigen Säure aus, und setzte zu der mit Kalilauge neutralisierten Lösung die 2 Atomen Sauerstoff entsprechende Menge Kaliumpermanganat hinzu. Bei Anwendung grösserer Mengen Permanganat und selbst unter Zuhülfenahme des Wasserbades erhielt ich dasselbe Endresultat.

Die Entfärbung findet bei gewöhnlicher Temperatur statt und verläuft augenscheinlich schneller als bei der Cumylphosphinsäure, ausserdem ist bei kleinen Flüssigkeitsmengen eine fühlbare Erwärmung wahrzunehmen. Die vom Braunstein abfiltrierte

[1]) Ber. 24. S. 439.

Flüssigkeit wurde verdampft und der Krystallbrei mit verdünnter Salzsäure versetzt. Es schied sich sogleich ein Öl aus, das mit Alkohol extrahiert werden konnte; es zeigte alle Eigenschaften der früher beschriebenen Oxysäure. Das Silbersalz bildet auch hier einen dichten weissen Niederschlag, der im trocknen Zustand ein staubiges Pulver darstellt:

0,7149 gr Substanz gaben 0,4757 gr AgCl.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{10}H_{13}OPO_3Ag_2$	
Ag 50,11 %	50,25 %.

Somit dürfte dieses Salz das Silbersalz der Methyloxyisopropylphosphenylsäure gewesen sein.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis im chemischen Laboratorium der Universität zu Rostock ausgeführt.

Es sei mir gestattet meinem hochverehrten Lehrer für das rege Interesse, das er der Arbeit entgegenbrachte und für das stete hülfreiche Entgegenkommen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Ebenso sage ich Herrn Professor Dr. E. Geinitz für die freundliche Unterstützung bei der krystallographischen Untersuchung meinen aufrichtigsten Dank.

Der Verfasser.